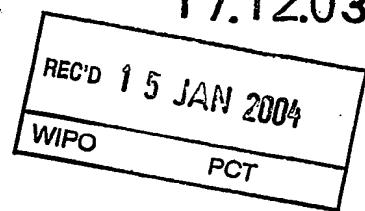


17.12.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-381961

[ST. 10/C]: [JP2002-381961]

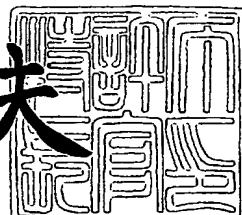
出願人  
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3097092

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001813

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08J 3/12

C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 モリタ ヨシツク

【氏名】 森田 好次

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合シリコーンゴム粒子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコーンゴム粒子Aの表面が、該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bにより被覆されていることを特徴とする複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 2】 シリコーンゴム粒子Aの形状が球状であることを特徴とする、請求項 1 記載の複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 3】 シリコーンゴム粒子Aの平均粒径がシリコーンゴム粒子Bの平均粒径の少なくとも 5 倍であることを特徴とする、請求項 1 記載の複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 4】 シリコーンゴム粒子Aの平均粒径が  $1 \sim 500 \mu\text{m}$  であり、かつシリコーンゴム粒子Bの平均粒径が  $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、請求項 1 記載の複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 5】 シリコーンゴム粒子Aの硬度がシリコーンゴム粒子Bの硬度より低いことを特徴とする、請求項 1 記載の複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 6】 シリコーンゴム粒子AのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さが 50 未満であり、かつシリコーンゴム粒子BのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さが 50 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の複合シリコーンゴム粒子。

【請求項 7】 シリコーンゴム粒子Aと該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bとの分散液あるいはスラリーから分散媒を除去することを特徴とする、シリコーンゴム粒子Aの表面がシリコーンゴム粒子Bにより被覆されている複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項 8】 シリコーンゴム粒子Aの形状が球状であることを特徴とする、請求項 7 記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項 9】 シリコーンゴム粒子Aの平均粒径がシリコーンゴム粒子Bの平均粒径の少なくとも 5 倍であることを特徴とする、請求項 7 記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項10】シリコーンゴム粒子Aの平均粒径が1～500μmであり、かつシリコーンゴム粒子Bの平均粒径が0.01～50μmであることを特徴とする、請求項7記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項11】シリコーンゴム粒子Aの硬度がシリコーンゴム粒子Bの硬度より低いことを特徴とする、請求項7記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項12】シリコーンゴム粒子AのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さが50未満であり、かつシリコーンゴム粒子BのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さが50以上であることを特徴とする、請求項7記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

【請求項13】分散液あるいはスラリーが水系であることを特徴とする、請求項7記載の複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、複合シリコーンゴム粒子およびその製造方法に関し、詳しくは、流動性、分散性が優れ、各種基材に添加することにより、感触を向上させたり、内部応力を低下させたり、また、潤滑性や油脂吸収性を付与することができる複合シリコーンゴム粒子、およびこのような複合シリコーンゴム粒子を効率よく製造する方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

特開平4-348143号公報や特開平7-102075号公報には、シリコーンゴム粒子の表面が金属酸化物微粒子により被覆されている複合シリコーンゴム粒子が開示されており、また、特開平7-196815号公報には、シリコーンゴム粒子の表面がシリコーンレジン微粒子により被覆されている複合シリコーンゴム粒子が開示されている。これらの複合シリコーンゴム粒子は、シリコーンゴム粒子に比べて流動性が良好であり、ゴム、プラスチック、塗料、インキ、ワックス、化粧品等に、耐熱性、耐寒性、耐候性、撥水性、潤滑性、離型性、内部

応力緩和性等を付与することを目的として添加することが検討されている。

#### 【0003】

しかし、これらの複合シリコーンゴム粒子は、流動性が優れ、凝集性が低く、配合性が良好であるものの、金属酸化物微粒子やシリコーンレジン微粒子の硬度が高いことから、化粧品等に添加した場合に、シリコーンゴム粒子の添加により期待される柔軟な感触が消えて硬い感触となり、また、皮脂等の油脂吸収性が劣るという問題があった。

#### 【0004】

また、特開昭64-14250号公報には、シリコーンゲル粒子の表面がシリコーンゴム粒子により被覆されている複合シリコーンゲル粒子が開示されているが、この複合シリコーンゲル粒子は、流動性、分散性が乏しく、各種基材に添加することは困難であり、潤滑性やすべり性を付与することが難しいという問題があった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、流動性、分散性が優れ、各種基材に添加することにより、感触を向上させたり、内部応力を低下させたり、また、潤滑性や油脂吸収性を付与することができる複合シリコーンゴム粒子、およびこのような複合シリコーンゴム粒子を効率よく製造する方法を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の複合シリコーンゴム粒子は、シリコーンゴム粒子Aの表面が、該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bにより被覆されていることを特徴とする。

また、本発明の複合シリコーンゴム粒子の製造方法は、シリコーンゴム粒子Aと該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bとの分散液あるいはスラリーから分散媒を除去することを特徴とする。

#### 【0007】

### 【発明の実施の形態】

はじめに、本発明の複合シリコーンゴム粒子について詳細に説明する。

本発明の複合シリコーンゴム粒子は、シリコーンゴム粒子Aの表面が、該粒子より粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bにより被覆されていることを特徴とする。本発明の複合シリコーンゴム粒子において、シリコーンゴム粒子Bは、シリコーンゴム粒子Aの表面に固着していてもよく、また単に付着していてもよい。このシリコーンゴム粒子Aとシリコーンゴム粒子Bは、互いの粒径が異なるのみで、構造や製造方法は限定されない。これらのシリコーンゴム粒子は、シリコーンオイル、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末等を含有してもよいが、調製された複合シリコーンゴム粒子の流動性が低くなり、凝集性も高くなるため、これらの含有量は50重量%以下であることが好ましく、特に、10重量%以下であることが好ましい。これらのシリコーンゴム粒子の形状は限定されないが、流動性が良好であることから、シリコーンゴム粒子Aの形状は球状であることが好ましく、また、シリコーンゴム粒子Bの形状も球状であることが好ましい。これらのシリコーンゴム粒子の平均粒径は限定されないが、シリコーンゴム粒子Aの平均粒径がシリコーンゴム粒子Bの平均粒径の少なくとも5倍であることが好ましく、この平均粒径の比が大きい程、シリコーンゴム粒子Aの表面をシリコーンゴム粒子Bにより十分に被覆することができることから、少なくとも10倍であることがより好ましい。具体的には、シリコーンゴム粒子Aの平均粒径は1～500μmの範囲内であることが好ましく、特には、1～200μmの範囲内であることが好ましい。一方、シリコーンゴム粒子Bの平均粒径は0.01～50μmの範囲内であることが好ましく、特には、0.01～10μmの範囲内であることが好ましい。

### 【0008】

また、これらのシリコーンゴム粒子の硬度は限定されないが、シリコーンゴム粒子Aの硬度がシリコーンゴム粒子Bの硬度より低いことが好ましい。具体的には、シリコーンゴム粒子AのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さは50未満であることが好ましく、さらには、5～45の範囲内であることが好ましく、特には、10～45の範囲内であることが好ましい。一方、シリ

コーンゴム粒子BのJ I S K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さは50以上であることが好ましく、さらには、50～99の範囲内であることが好ましく、特には、60～99の範囲内であることが好ましい。これは、シリコーンゴム粒子Aの硬度が低いほど複合シリコーンゴム粒子の感触が良好であるためであり、一方、シリコーンゴム粒子Bの硬度が高いほど複合シリコーンゴム粒子の流動性が向上するためである。

#### 【000.9】

次に、本発明の複合シリコーンゴム粒子の製造方法を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、シリコーンゴム粒子Aと該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bとの分散液あるいはスラリーから分散媒を除去することを特徴とする。このシリコーンゴム粒子Aとシリコーンゴム粒子Bは、互いの粒径が異なるのみで、構造や製造方法は限定されない。これらのシリコーンゴム粒子は、シリコーンオイル、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末等を含有してもよいが、調製された複合シリコーンゴム粒子の流動性が低くなり、凝集性も高くなるため、これらの含有量は50重量%以下であることが好ましく、特に、10重量%以下であることが好ましい。これらのシリコーンゴム粒子の形状は限定されないが、流動性が良好であることから、シリコーンゴム粒子Aの形状は球状であることが好ましく、また、シリコーンゴム粒子Bの形状も球状であることが好ましい。これらのシリコーンゴム粒子の平均粒径は限定されないが、シリコーンゴム粒子Aの平均粒径がシリコーンゴム粒子Bの平均粒径の少なくとも5倍であることが好ましく、この平均粒径の比が大きい程、シリコーンゴム粒子Aの表面をシリコーンゴム粒子Bにより十分に被覆することができることから、少なくとも10倍であることがより好ましい。具体的には、シリコーンゴム粒子Aの平均粒径は1～500μmの範囲内であることが好ましく、特には、1～200μmの範囲内であることが好ましい。一方、シリコーンゴム粒子Bの平均粒径は0.01～50μmの範囲内であることが好ましく、特には、0.01～10μmの範囲内であることが好ましい。

#### 【001.0】

また、これらのシリコーンゴム粒子の硬度は限定されないが、シリコーンゴム

粒子Aの硬度がシリコーンゴム粒子Bの硬度より低いことが好ましい。具体的には、シリコーンゴム粒子AのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さは50未満であることが好ましく、さらには、5~45の範囲内であることが好ましく、特には、10~45の範囲内であることが好ましい。一方、シリコーンゴム粒子BのJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さは50以上であることが好ましく、さらには、50~99の範囲内であることが好ましく、特には、60~99の範囲内であることが好ましい。これは、シリコーンゴム粒子Aの硬度が低いほど複合シリコーンゴム粒子の感触が良好であるためであり、一方、シリコーンゴム粒子Bの硬度が高いほど複合シリコーンゴム粒子の流動性が向上するためである。

#### 【0011】

これらのシリコーンゴム粒子を形成するシリコーンゴム組成物としては、ケイ素原子結合加水分解性基とシラノール基、あるいはケイ素原子結合水素原子とシラノール基等との縮合反応により硬化するシリコーンゴム組成物、メルカプトシリル基と脂肪族不飽和基との付加反応により硬化するシリコーンゴム組成物、脂肪族不飽和基とケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応により硬化するシリコーンゴム組成物、ビニルエーテル基の光重合反応により硬化するシリコーンゴム組成物が例示され、反応性が良好であり、反応工程が簡素化できることから、縮合反応やヒドロシリル化反応により硬化するシリコーンゴム組成物であることが好ましい。

#### 【0012】

このヒドロシリル化反応により硬化するシリコーンゴム組成物は、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、および白金系触媒から少なくともなる。このアルケニル基含有オルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基、ヘキセニル基が好ましい。また、アルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基

等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の非置換もしくは置換の一価炭化水素基が例示される。この分子構造としては、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、特に、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。また、この粘度は、シリコーンゴム組成物を水中に分散させることができれば特に限定されないが、25℃において、20～100,000 MPa·sの範囲内であることが好ましく、特に、20～10,000 MPa·sの範囲内であることが好ましい。

#### 【0013】

また、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンにおいて、水素原子以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の非置換もしくは置換の一価炭化水素基が例示される。この分子構造としては、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示される。また、この粘度は、シリコーンゴム組成物を水中に分散させることができれば特に限定されないが、25℃において、1～10,000 MPa·sの範囲内であることが好ましい。この含有量は上記組成物をヒドロシリル化反応により架橋させる量であれば特に限定されないが、上記のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対して0.3～500重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0014】

また、白金系触媒は上記組成物のヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、白金触媒、ロジウム触媒、パラジウム触媒が例示され、特に、白金触媒が好ましい。この白金触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金黒、白金担持のシリカが例示される。この含有量は上記組成物のヒドロシリル化反応を促進するに十分な量であればよく、例えば、白金触媒を用いた場合には、上記オルガノポリシロキサンの合計量に対して白金属が重量単位で0.1～1000 ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

#### 【0015】

この白金系触媒は、これを予め配合したシリコーンゴム組成物を水中に分散さ

せてもよく、また、この白金系触媒を除くシリコーンゴム組成物を水中に分散させた後、この白金系触媒を添加してもよい。後者の場合、白金系触媒を水中に平均粒径 1  $\mu$ m 以下に分散させた水系分散液として添加することが好ましい。

### 【0016】

また、縮合反応により硬化してシリコーンゴム粒子を形成するシリコーンゴム組成物としては、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子に結合する水酸基、またはアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 3 個のケイ素原子に結合するアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するシラン系架橋剤、および有機錫化合物、有機チタン化合物等の縮合反応用触媒から少なくともなる。特に、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 2 個のシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、および縮合反応用触媒から少なくともなるシリコーンゴム組成物であることが好ましい。

### 【0017】

このケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンにおいて、この加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基；メチルエチルケトオキシム、ジメチルケトオキシム基等のオキシム基；その他、アセトキシ基、アミノキシ基が例示され、特に、アルコキシ基が好ましい。また、加水分解性基以外のケイ素原子に結合している基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペニテニル基、ヘキセニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の非置換もしくは置換の一価炭化水素基が例示される。この分子構造としては、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、特に、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。また、この粘度は、シリコーンゴム組成物を水中に分散させることができれば特に限定されないが、25℃にお

いて、20～100,000 MPa・s の範囲内であることが好ましく、特に、20～10,000 MPa・s の範囲内であることが好ましい。

### 【0018】

シラノール基を有するオルガノポリシロキサンにおいて、シラノール基以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の非置換もしくは置換の一価炭化水素基が例示される。この分子構造としては、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、特に、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。また、この粘度は、シリコーンゴム組成物を水中に分散させることができれば特に限定されないが、25℃において、20～100,000 MPa・s の範囲内であることが好ましく、特に、20～10,000 MPa・s の範囲内であることが好ましい。この含有量は上記組成物を縮合反応により架橋させる量であれば特に限定されないが、上記のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01～100重量部の範囲内であることが好ましい。

### 【0019】

縮合反応用触媒は上記組成物の縮合反応を促進するための触媒であり、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫等の有機錫化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス(エチルアセトアセテート)等の有機チタン化合物；その他、塩酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物が例示され、特に、有機錫化合物、有機チタン化合物が好ましい。この含有量は上記組成物の縮合反応を促進するに十分な量であればよく、例えば、上記オルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して0.01～5重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.05～2重量部の範囲内であることが好ましい。

### 【0020】

この縮合反応用触媒は、これを予め配合したシリコーンゴム組成物を水中に分散させてもよく、また、この縮合反応用触媒を除くシリコーンゴム組成物を水中に分散させた後、この縮合反応用触媒を添加してもよい。後者の場合、縮合反応

用触媒を水中に平均粒径 10  $\mu$ m 以下に分散させた水系分散液として添加することが好ましい。

### 【0021】

シリコーンゴム粒子の粒径を調節する方法としては、シリコーンゴム組成物の粘度を調節したり、シリコーンゴム組成物を水中に分散させるための界面活性剤の種類を変えたり、また、攪拌速度を調節する方法が例示される。また、シリコーンゴム組成物を水等の分散媒に分散した後、これに硬化触媒を添加して硬化させることにより、シリコーンゴム粒子の粒径を容易に調整することができる。また、シリコーンゴム粒子を篩い分けすることにより、その粒径を調節することもできる。

### 【0022】

この界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、ベタイン系が例示される。界面活性剤の種類や配合量により、得られるシリコーンゴム粒子の粒径が異なる。粒径の小さいシリコーンゴム粒子を調製するためには、この界面活性剤の添加量は、シリコーンゴム組成物 100 重量部に対して 0.5 ~ 50 重量部の範囲内であることが好ましい。一方、粒径の大きいシリコーンゴム粒子を調製するためには、この界面活性剤の添加量は、シリコーンゴム組成物 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の範囲内であることが好ましい。なお、分散媒として水を用いる場合には、この水の添加量は、シリコーンゴム組成物 100 重量部に対して 20 ~ 1500 重量部の範囲内であることが好ましい。

### 【0023】

シリコーンゴム組成物を分散媒に均一に分散させるため乳化機を用いることが好ましい。この乳化機としては、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミル、プロペラ攪拌機、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機が例示される。このようにして得られたシリコーンゴム組成物の分散液あるいはスラリーに、必要により硬化触媒を添加することにより硬化させ、シリコーンゴム粒子の分散液あるいはスラリーを調製し、次いで、この分散液あるいはスラリーから分散媒を除去することによりシリコーンゴム粒子を得ることができる。

**【0024】**

本発明の製造方法は、シリコーンゴム粒子Aと該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bとの分散液またはスラリーから分散媒を除去することを特徴とするが、この分散液またはスラリーは、シリコーンゴム粒子Aの分散液もしくはスラリーとシリコーンゴム粒子Bの分散液もしくはスラリーとを混合することにより調製することができる。分散媒が水である場合、その水の除去方法としては、例えば、加熱脱水、ろ過、遠心分離、デカンテーション等の方法により分散液を濃縮した後、必要に応じて水洗を行ない、さらに常圧もしくは減圧下での加熱乾燥、気流中に分散液をスプレードライしたり、流動熱媒体を使用しての加熱乾燥する方法が挙げられる。分散媒を除去して得られる複合シリコーンゴム粒子が凝集している場合には、それを乳鉢等で粉碎してもよい。

**【0025】**

このようにして得られる複合シリコーンゴム粒子は、流動性、分散性が優れ、各種基材に添加することにより、感触を向上させたり、内部応力を低下させたり、また、潤滑性や油脂吸収性を付与することのできるので、耐熱性、耐寒性、耐候性、撥水性、潤滑性、離型性、内部応力緩和性等を付与することを目的として、ゴム、プラスチック、塗料、インキ、ワックス、化粧品等に添加することができる。

**【0026】****【実施例】**

本発明の複合シリコーンゴム粒子およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃における値である。また、シリコーンゴム粒子および複合シリコーンゴム粒子の特性は次のようにして測定した。

**【0027】****[平均粒径]**

シリコーンゴム粒子の水系分散液をレーザー回折式粒度分布測定器（株式会社堀場製作所のLA-500）により測定し、そのメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径、50%粒径）を平均粒径とした。

**[硬度]**

ヒドロシリル化反応により硬化したシリコーンゴム粒子の硬度は、この粒子を形成するシリコーンゴム組成物を100℃のオーブンで1時間加熱することによりシート状に硬化させ、JIS K 6253に規定のタイプAデュロメータにより、このシートのタイプAデュロメータ硬さを測定した。また、縮合反応により硬化したシリコーンゴム粒子の硬度は、この粒子を形成するシリコーンゴム組成物を25℃で約1週間放置することにより、厚さ約1mmのシート状に硬化させ、JIS K 6253に規定のタイプAデュロメータの代わりにウォーレス(H. W. Wallace)社製のウォーレス微小硬度計により、このシートのタイプAデュロメータ硬さを測定した。

#### [動的粘弾性値]

レオメトリック サイエンティフィック (Reometric Scientific) 社製のARES粘弾性測定装置を使用し、直径25.0mmのパラレルプレートでギャップを0.8～0.9mm、プレート間圧力600～1000gにして、シリコーンゴム粒子もしくは複合シリコーンゴム粒子の動的粘弾性を測定した。なお、歪みは10.0%、振動数は0.1Hz～50Hzと変化させた。1Hzと10Hzにおける貯蔵弾性率G'、損失弾性率G''、複素弾性率G\*、および損失正接tan δを示した。

#### [吸油量] (油脂吸収性の評価)

100mlのビーカーにシリコーンゴム粒子あるいは複合シリコーンゴム粒子1gを投入し、ガラス棒で攪拌下、スクワランをスポイドで滴下し、シリコーンゴム粒子あるいは複合シリコーンゴム粒子がペースト状物となるに要したスクワランの添加量(g)を、シリコーンゴム粒子あるいは複合シリコーンゴム粒子の吸油量(スクワランg/g)として示した。

#### [嵩密度]

JIS K 5101-1991(顔料試験方法)に準じて測定した静置法による見掛け密度を、シリコーンゴム粒子あるいは複合シリコーンゴム粒子の嵩密度として示した。

#### [安息角] (流動性の評価)

ポリエチレン製袋にシリコーンゴム粒子もしくは複合シリコーンゴム粒子3g

を入れ、よくほぐして袋厚みを5mmに狭めて、ゆっくり傾けた時のシリコーンゴム粒子もしくは複合シリコーンゴム粒子の傾きを測定し、これを安息角として示した。

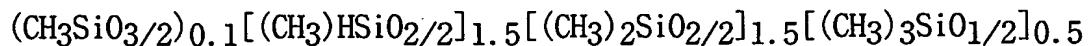
[メッシュパス] (分散性の評価)

#100メッシュあるいは#200メッシュの篩にシリコーンゴム粒子もしくは複合シリコーンゴム粒子20gを載せ、篩を軽く10回叩いた後に篩を通ったシリコーンゴム粒子もしくは複合シリコーンゴム粒子の重量分率をメッシュパス(重量%)として示した。

【0028】

[参考例1]

約20mm<sup>2</sup>/sの環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を2.5重量%含有する、粘度400mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン97.3重量部、および平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサン2.7重量部を均一に混合した後、これに1重量%のエチレンオキサイド(7モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8)の水溶液50.5重量部を混合し、次いでコロイドミル(コロイドミルの周波数30Hz)により乳化してシリコーンゴム組成物の水系分散液を調製した。

【0029】

白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとイソプロピルアルコールの溶液0.01重量部をイオン交換水1重量部とエチレンオキサイド(7モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8)からなる界面活性剤0.01重量部を混合して、平均粒径が0.3μmである白金触媒の水系分散液を調製した。

【0030】

次に、上記のシリコーンゴム組成物の水系分散液に、上記の白金触媒の水系分散液（上記シリコーンゴム組成物に対して、白金金属が重量単位で 5 ppm となる量）を混合した後、1 日間静置することにより、上記シリコーンゴム組成物をヒドロシリル化反応により硬化させ、固体分が 50 重量% であるシリコーンゴム粒子の水系分散液を調製した。このシリコーンゴム粒子の特性を表 1 に示した。また、このシリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真を図 1 および図 2 に示した。

### 【0031】

#### [参考例 2]

粘度 4.0 mPa·s の分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し単位数は平均 11 である。）55.2 重量部、およびエチルポリシリケート（三菱化学株式会社製のシリケート 40； $\text{SiO}_2$  として 4.0 ~ 4.2 重量%、エトキシ基を 2 個以上含有する。）44.8 重量部を均一に混合し、次いでエチレンオキサイド（7 モル付加）の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物（ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB = 12.8）8 重量部を純水 20 重量部に溶解させた溶液を混合した後、コロイドミル（コロイドミルの周波数 50 Hz）により乳化し、さらに純水 65 重量部を混合してシリコーンゴム組成物の水系分散液を調製した。

### 【0032】

次に、このシリコーンゴム組成物の水系分散液に、オクチル酸錫 1 重量部をエチレンオキサイド（7 モル付加）の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物（ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB = 12.8）1 重量部および純水 9 重量部に乳化して調製した平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$  であるオクチル酸錫の水系分散液を混合した後、1 日間静置して、固体分が 31 重量% であるシリコーンゴム粒子の水系分散液を調製した。このシリコーンゴム粒子の特性を表 1 に示した。また、このシリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真を図 3 に示した。

### 【0033】

#### [参考例 3]

粘度40mPa·sの分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し単位数は平均11である。）10.4重量部、およびエチルポリシリケート（三菱化学株式会社製のシリケート40；SiO<sub>2</sub>として40～42重量%、エトキシ基を2個以上含有する。）89.6重量部を均一に混合し、エチレンオキサイド（7モル付加）の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物（ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8）8重量部を純水20重量部に溶解させた溶液を混合した後、コロイドミル（コロイドミルの周波数50Hz）により乳化し、さらに純水65重量部を混合してシリコーンゴム組成物の水系分散液を調製した。

#### 【0034】

次に、このシリコーンゴム組成物の水系分散液に、オクチル酸錫1重量部をエチレンオキサイド（7モル付加）の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物（ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8）1重量部および純水9重量部に乳化して調製した平均粒径が約1μmであるオクチル酸錫の水系分散液を混合した後、1日間静置して、固体分が30重量%であるシリコーンゴム粒子の水系分散液を調製した。このシリコーンゴム粒子の特性を表1に示した。

#### 【0035】

##### [参考例4]

約20mm<sup>2</sup>/sの環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を2.5重量%含有する、粘度400mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン89.9重量部、粘度57mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量0.15重量%）10.1重量部を均一に混合した後、この組成物を1重量%のエチレンオキサイド（7モル付加）の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物（ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8）の水溶液50.5重量部を予備混合した後、コロイドミル（コロイドミルの周波数30Hz）により乳化してシ

リコーンゴム組成物の水系分散液を調製した。

### 【0036】

白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとイソプロピルアルコールの溶液0.01重量部をイオン交換水1重量部とエチレンオキサイド(7モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=12.8)からなる界面活性剤0.01重量部に乳化して、平均粒径が0.3μmである白金触媒の水系分散液を調製した。

### 【0037】

上記のシリコーンゴム組成物の水系分散液に、上記の白金触媒の水系分散液(上記のシリコーンゴム組成物に対して、白金金属が重量単位で5ppmとなる量)を加えて均一に攪拌した後、1日間静置することにより、ヒドロシリル化反応させて、固形分が50重量%であるシコーンゴム粒子の水系分散液を調製した。このシリコーンゴム粒子の特性を表1に示した。

### 【0038】

#### 【参考例5】

メチルトリメトキシシランを水酸化カリウム水溶液中に滴下して徐々に加水分解した後、遠心分離機で脱水し、エタノール水溶液および純水により十分に洗浄した後、100℃の熱風循環式オーブン中で乾燥して、平均粒径0.5μmの球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を調製した。このポリメチルシルセスキオキサン粒子の特性を表1に示した。

### 【0039】

【表1】

項目		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
区分						
平均粒径	( $\mu$ m)	10	0.4	0.4	10.6	0.5
硬度		30	95	97	20	>99
粘弹性	G' ( $\times 1000$ dyne/cm $^2$ )	1 Hz	274	273	61	211
		10 Hz	296	233	32	246
	G'' ( $\times 1000$ dyne/cm $^2$ )	1 Hz	33	157	28	23
		10 Hz	36	148	9	33
	G* ( $\times 1000$ dyne/cm $^2$ )	1 Hz	276	315	67	212
		10 Hz	121	181	31	247
tan $\delta$	1 Hz	0.12	0.58	0.36	0.11	0.47
	10 Hz	0.12	0.64	0.29	0.13	0.49
吸油量	(スクワランg/g)	0.58	<0.27	0.38	0.30	0.53
メッシュパス	#100	27	100	100	6	100
	(重量%)	#200	5	98	95	2
嵩密度	(g/mL)	0.28	0.32	0.43	0.33	0.23
安息角	(°)	45	22	20	55	35

## 【0040】

## [実施例1]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液40.1重量部と参考例2で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液2.01重量部を混合した後、金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、これをドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより、複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。また、この複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真を図4、図5に示した。

## 【0041】

## [実施例2]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液4.0.1重量部と参考例2で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液4.0.1重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。また、この複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真を図6、図7に示した。

#### 【0042】

##### [実施例3]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例2で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液2.0重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。

#### 【0043】

##### [実施例4]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例3で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液2.0重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより、複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。

#### 【0044】

##### [実施例5]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例3で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液5.0重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。

#### 【0045】

##### [実施例5]

参考例4で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例3で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液5.0重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表2に示した。

【0046】

【表2】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
G'	1 Hz	198	142	43	66	66	218
( $\times 1000$ dyne/cm <sup>2</sup> )	10 Hz	136	145	44	63	65	231
G''	1 Hz	15	9	4	7	7	26
( $\times 1000$ dyne/cm <sup>2</sup> )	10 Hz	17	10	4	7	8	32
G*	1 Hz	198	142	43	66	66	220
( $\times 1000$ dyne/cm <sup>2</sup> )	10 Hz	182	199	44	63	66	234
tan δ	1 Hz	0.08	0.07	0.10	0.11	0.10	0.12
	10 Hz	0.06	0.07	0.10	0.12	0.12	0.14
吸油量 (スクワランg/g)		0.57	0.49	0.38	0.53	0.44	0.32
メッシュペース (重量%)	#100	100	100	100	100	100	100
着密度	(g/mL)	0.25	0.22	0.31	0.31	0.38	0.26
安息角	(°)	36	30	23	25	18	27

## 【0047】

## [比較例1]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例5で調製したポリメチルシルセスキオキサン粒子0.23重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表3に示した。

## 【0048】

## [比較例2]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例5で調製したポリメチルシルセスキオキサン粒子0.49重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表3に示した。

## 【0049】

## [比較例3]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例5で調製したポリメチルシルセスキオキサン粒子0.94重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表3に示した。

## 【0050】

## [比較例4]

参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の水系分散液10.0重量部と参考例5で調製したポリシルセスキオキサン粒子2.52重量部を混合した後、これを金属製バットに深さ5mmになるように注ぎ込み、ドラフトで1週間、室温放置することにより水を除去した後、乳鉢で粉碎することにより複合シリコーンゴム粒子を調製した。この複合シリコーンゴム粒子の特性を表3に示した。

## 【0051】

【表3】

区分			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
項目						
粘弹性	G' (×1000dyne/cm <sup>2</sup> )	1 Hz	242	330	205	127
		10 Hz	260	352	213	121
	G'' (×1000dyne/cm <sup>2</sup> )	1 Hz	28	41	29	29
		10 Hz	25	36	29	27
	G* (×1000dyne/cm <sup>2</sup> )	1 Hz	244	332	207	130
		10 Hz	261	354	215	124
tan δ		1 Hz	0.12	0.12	0.14	0.23
		10 Hz	0.10	0.10	0.14	0.22
吸油量	(スクワランg/g)		0.29	0.30	0.32	0.40
メッシュパス (重量%)	#100		100	100	100	100
	#200		99	99	99	99
嵩密度	(g/mL)		0.30	0.33	0.33	0.28
安息角	(°)		60	52	38	42

## 【0052】

## 【発明の効果】

本発明の複合シリコーンゴム粒子は、シリコーンゴム粒子Aの表面が、該粒子より粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bにより被覆されているので、流動性、分散性が優れ、各種基材に添加することにより、感触を向上させたり、内部応力を低下させたり、また、潤滑性や油脂吸収性を付与することができるという特徴があり、また、本発明の複合シリコーンゴム粉末の製造方法は、このような複合シリコーンゴム粒子を効率よく製造できるという特徴がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である

。

【図2】 参考例1で調製したシリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である

【図3】 参考例2で調製したシリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である

【図4】 実施例1で調製した複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である。

【図5】 実施例1で調製した複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である。

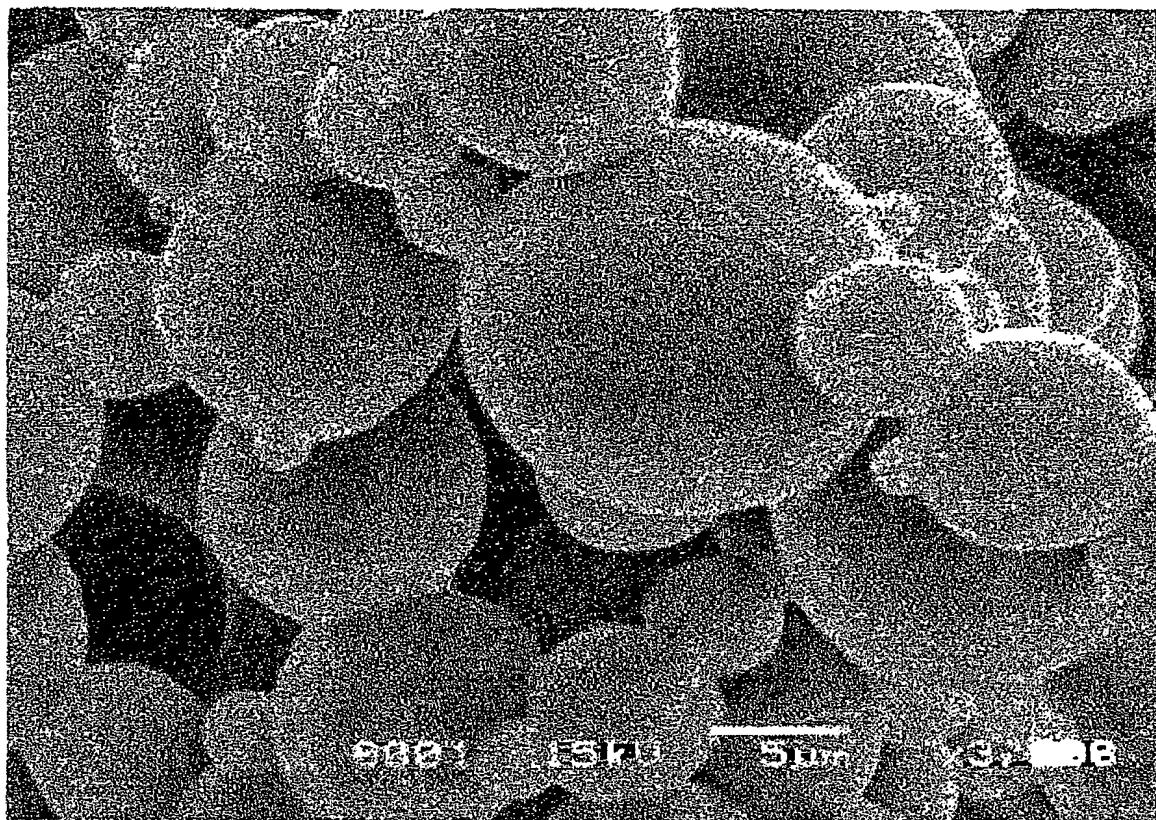
【図6】 実施例2で調製した複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である。

【図7】 実施例2で調製した複合シリコーンゴム粒子の電子顕微鏡写真である。

【書類名】

図面

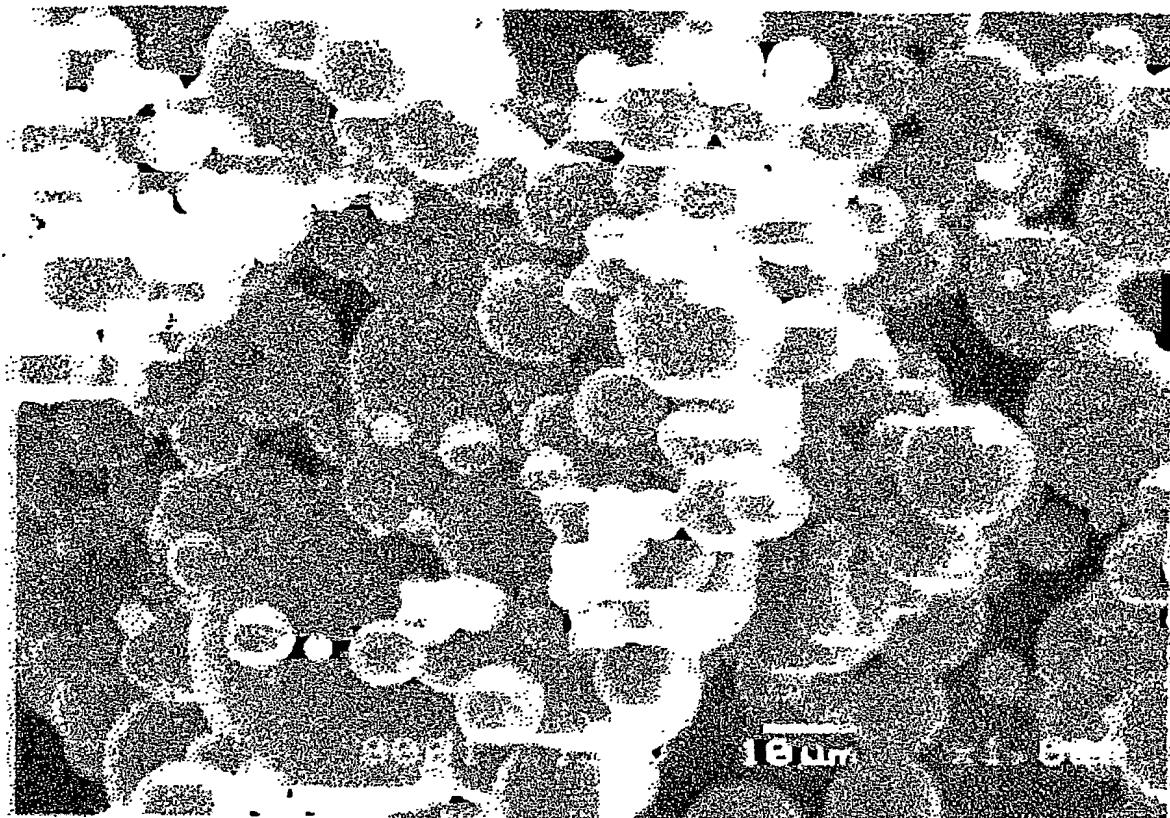
【図1】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3097092

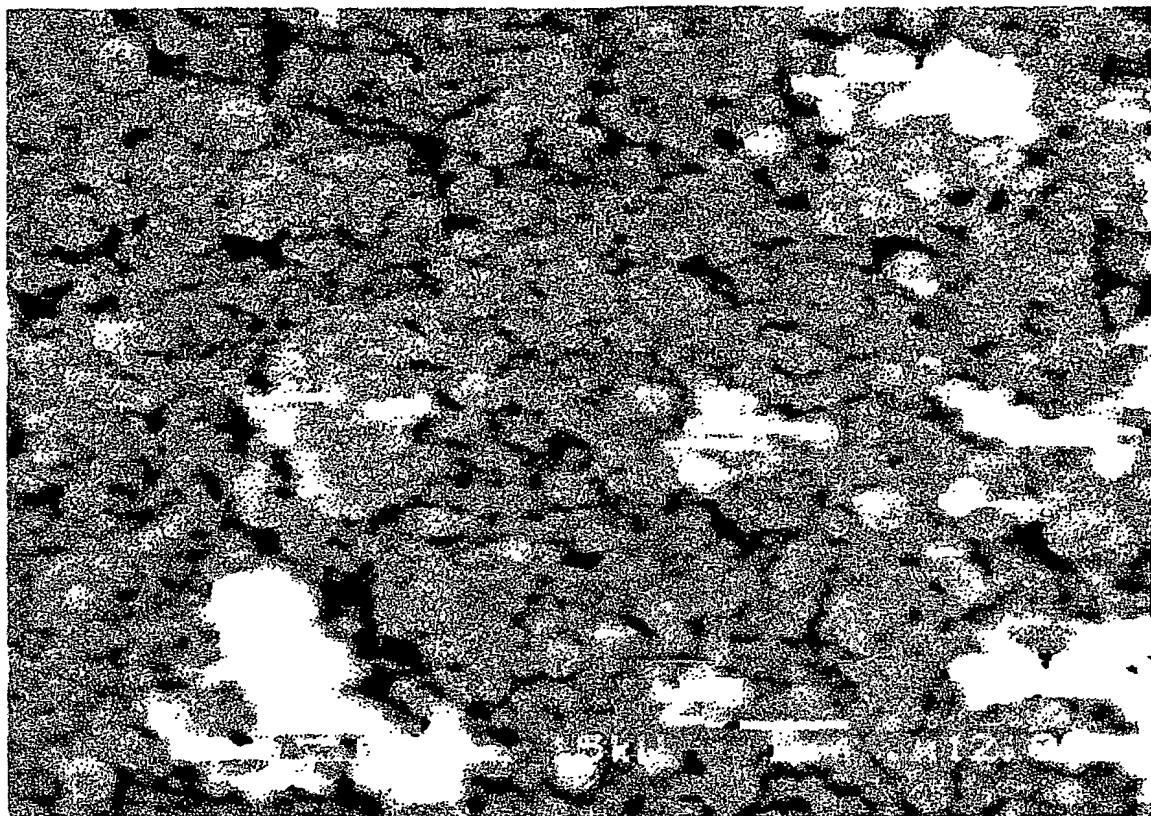
【図2】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3097092

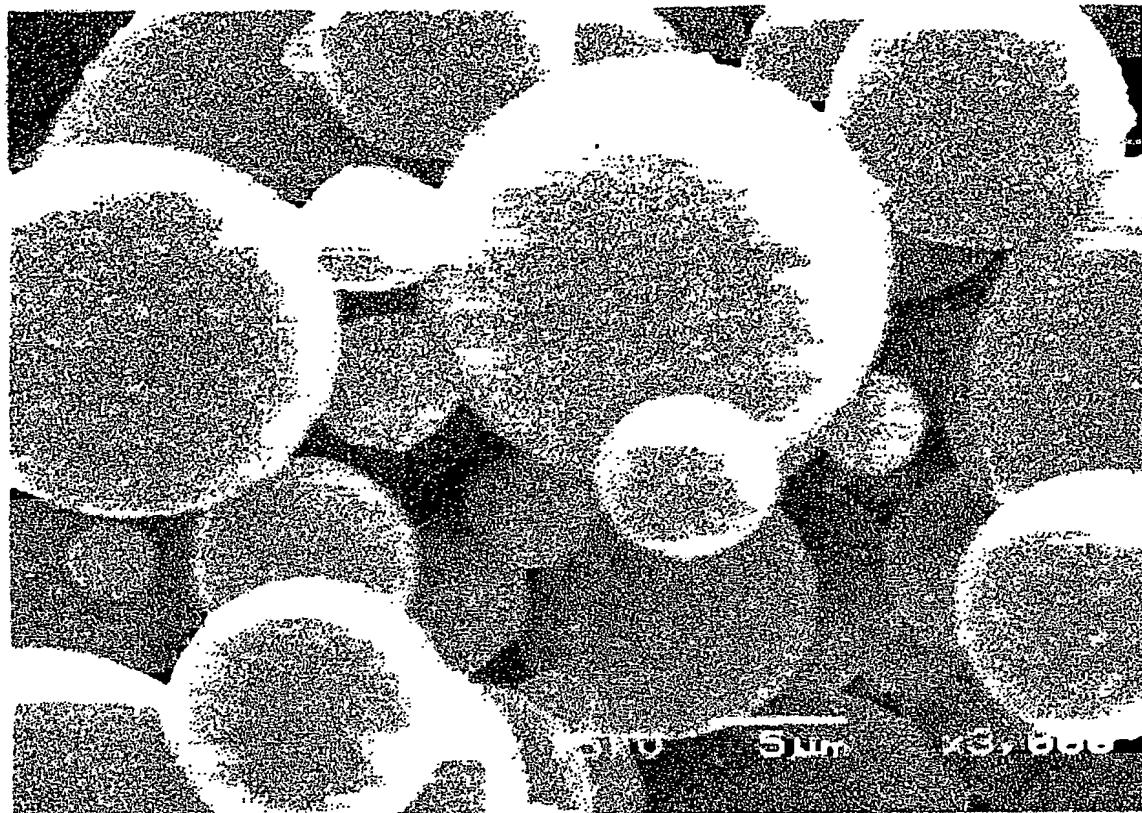
【図3】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3097092

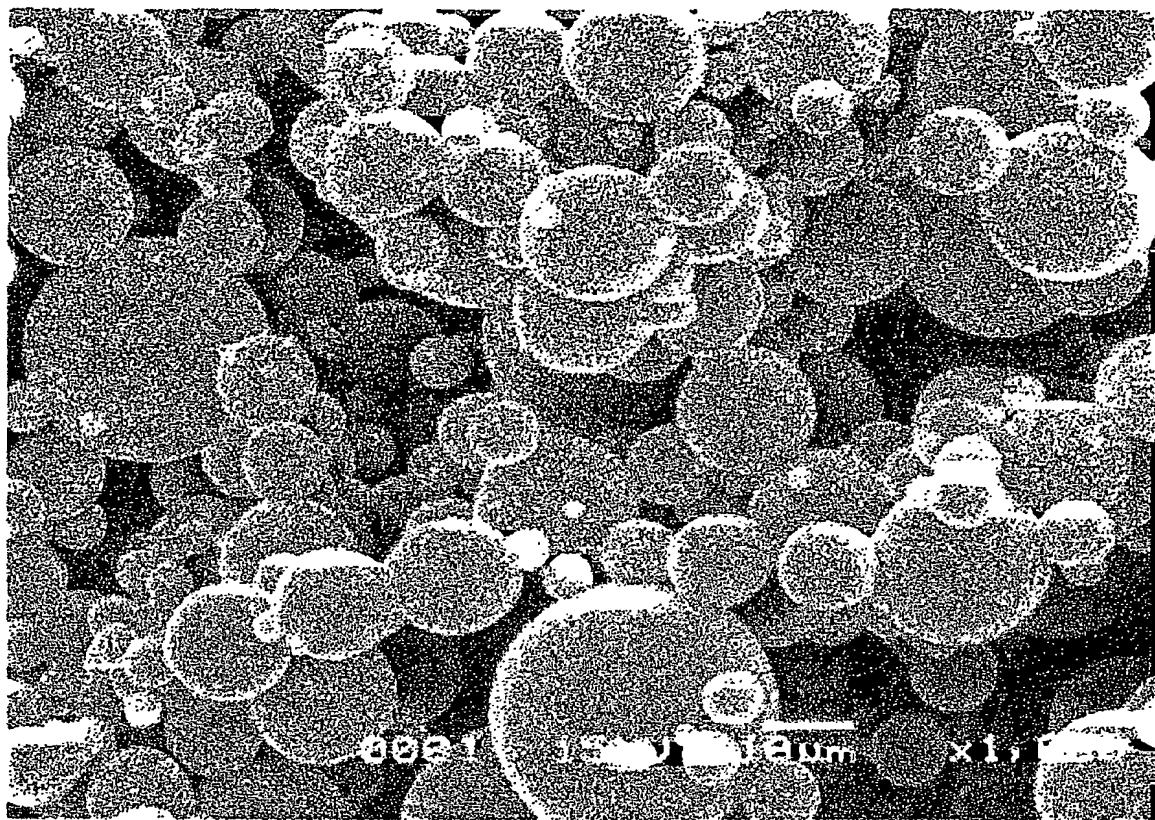
【図4】



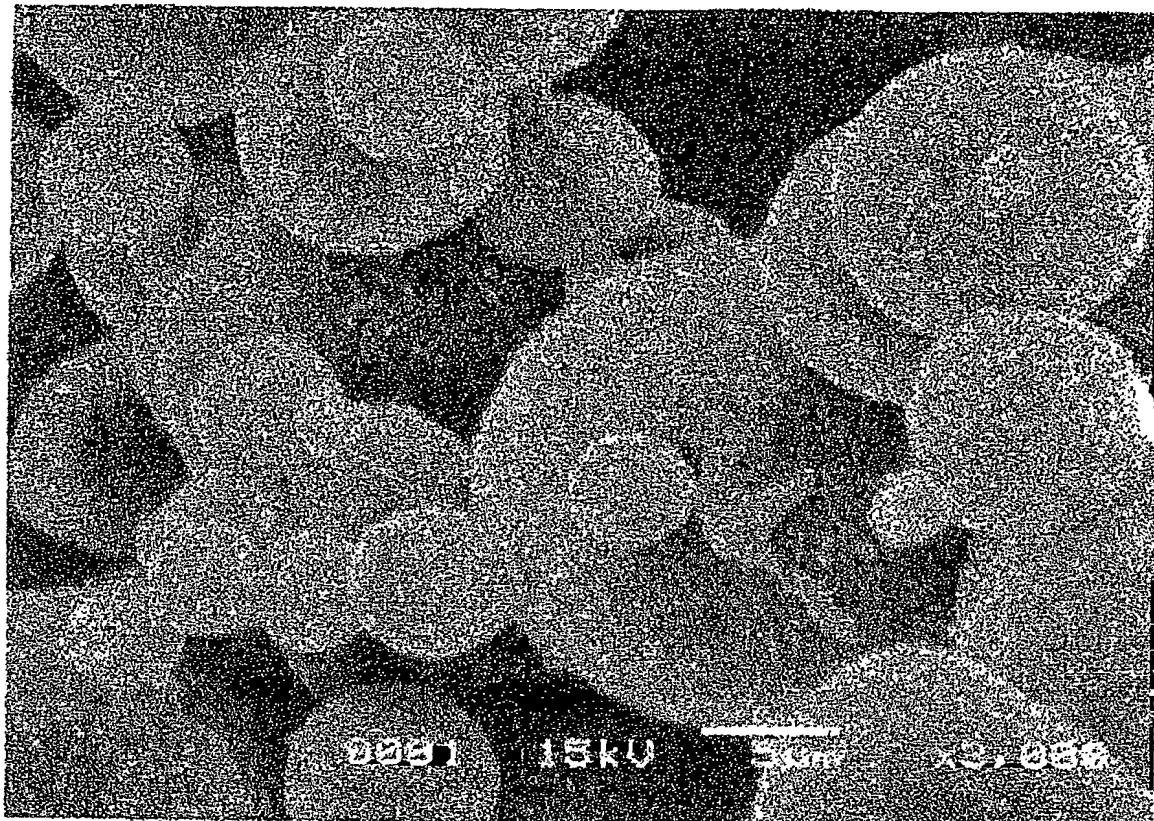
BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3097092

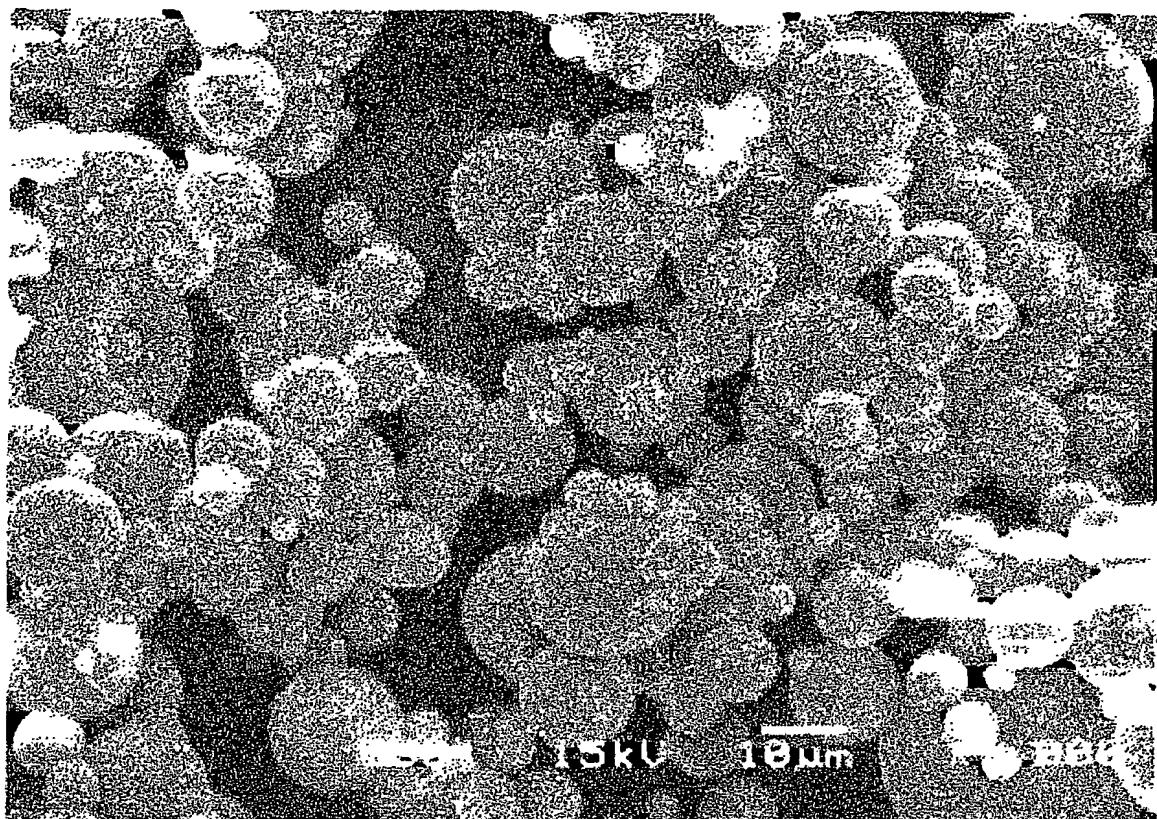
【図5】



【図6】



【図7】



**【書類名】**

要約書

**【要約】**

**【課題】** 流動性、分散性が優れ、各種基材に添加することにより、感触を向上させたり、内部応力を低下させたり、また、潤滑性や油脂吸収性を付与することができる複合シリコーンゴム粒子、およびこのような複合シリコーンゴム粒子を効率よく製造する方法を提供する。

**【解決手段】** シリコーンゴム粒子Aの表面が、該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bにより被覆されていることを特徴とする複合シリコーンゴム粒子、およびシリコーンゴム粒子Aと該粒子Aより粒径の小さいシリコーンゴム粒子Bとの分散液あるいはスラリーから分散媒を除去することを特徴とする、上記複合シリコーンゴム粒子の製造方法。

**【選択図】**

図4

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-381961
受付番号	50201991908
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	0095 平成15年 1月 6日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年12月27日
-------	-------------

次頁無

特願2002-381961

出願人履歴情報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号  
氏名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社